

〔薬学雑誌, 101, 271 (1981)〕

**Pyrazolone および Pyrazole 誘導体の合成研究 (第7報) Ethyl 5-Allyloxy-1-phenylpyrazole-3-carboxylate の Claisen 転位**

杉浦彰治\*, 大野左千雄\*, 堀 幹夫

**Studies on Syntheses of Pyrazolone and Pyrazole Derivatives. VII. Claisen Rearrangement of Ethyl 5-Allyloxy-1-phenylpyrazole-3-carboxylate**

SHOJI SUGIURA\*, SACHIO OHNO\*, MIKIO HORI

Ethyl 5-hydroxy-1-phenylpyrazole-3-carboxylate (1) を allyl bromide と反応溶媒 benzene, EtOH, acetone, DMSO を、塩基触媒として  $K_2CO_3$ , KOH, EtONa をそれぞれ用い、室温~95°で3~24hr 反応させたところ、室温では 5-allyloxy 体 (2) のみが、加熱下では 4,4-diallyl 体 (3) が高収率で生成した。また 2 を benzene 中で加熱したところ、Claisen 転位が進行し、高収率で ethyl 4-allyl-5-hydroxy-1-phenylpyrazole-3-carboxylate (4) が得られた。さらに 4 に allyl bromide を反応させたところ、3 が収率69%で得られた。また 2 に allyl bromide を反応させても 3 が得られた。

以上の結果から 4,4-diallyl 体 (3) の主要生成経路は 1 の O-allyl 化とその Claisen 転位反応の2回繰返しによると推察される。

\* マルコ製薬研究所

〔J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 658〕

**Accelerative Effect of  $N^6$ -Acyl Groups on the C (8) -Hydrogen Exchange of 9-Substituted Adenines**

YOSHIFUMI MAKI, MIKIO SUZUKI, KEIJI KAMEYAMA,  
MAGOICHI SAKO

**9-置換アデニン類の C (8)-水素交換反応における  $N^6$ -アシル基の促進効果**

牧 敬文, 鈴木巳喜男, 亀山啓司, 酒向孫市

9-置換アデニン類は  $D_2O$  と加熱すると C(8)-H が重水素化されるが、その機構の概略は、アデニン類  $N_7$ -protonated form の C(8)-H が base catalyzed abstraction を受けて ylide 型中間体を与え、これが重水素イオンの攻撃を受ける、いわゆるイリド型機構に属すると考えられている。

今回著者らは種々の  $N^6$ -アシル-9-置換アデニン類につき C (8)-水素交換反応の難易を 9-置換アデニン類のそれと比較した。即ち試料を  $MeOH-d_4$  を含む  $DMSO-d_6$  に溶解し、NMR における C (8)-H signal の減少を経時的に追跡し、反応速度を pseudo-first-order rate constant および半減期として求めた。

その結果、 $N^6$ -アシル基は 9-ethyl および 9-ribofuransyl 系いずれの場合にも C(8)-水素交換を著しく促進することが明らかとなった。

さらに、 $N^6$ -アシル基の導入はアデニン環の優先的プロトン化の部位を  $N_1$  から  $N_7$  に変えるとの知見を得たので、 $N^6$ -アシル基は、水素交換反応における重要な中間体である  $N_7$ -protonated form の生成を有利にすると考えられ、 $N^6$ -アシル基による著しい促進効果を合理的に説明することができた。